PCI

(30) Prioritätsdaten:

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

WO 91/00333 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: (51) Internationale Patentklassifikation 5: (43) Internationales A1 10. Januar 1991 (10.01.91) C11D 3/386 Veröffentlichungsdatum:

PCT/EP90/01009 (21) Internationales Aktenzeichen:

25. Juni 1990 (25.06.90) (22) Internationales Anmeldedatum:

DE 3, Juli 1989 (03.07.89) P 39 21 839.2

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]: TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLLENWEBER, Horst-Werner [DE/DE]; Nördlingerstraße 9, D-4000 Düsseldorf (DE). KRACK, Ralf [DE/DE]; Humboldstraße 86, D-4000 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), päisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: ENZYMATIC CLEANER

(54) Bezeichnung: ENZYMATISCHER REINIGER

#### (57) Abstract

The shelf life of a liquid enzymatic cleaner is prolonged if the cleaner consists of 1,000 to 90,000 U/ml of protease, 5 to 500 BGU/ml of glucanase, 1 to 10 wt.% of anionic and/or nonionic tensides, 20 to 60 wt.% of a hydrophilic organic solvent, 1 or more acids of boron and/or their soluble salts and, if desired, buffers or complexing agents.

#### (57) Zusammenfassung

Bei einem flüssigen enzymatischen Reiniger sollte die Lagerstabilität erhöht werden. Dies gelang durch Herstellung eines Reinigers aus 1.000 bis 90.000 U/ml Protease, 5 bis 500 BGU/ml Glukanase, 1 bis 10 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside, 20 bis 60 Gew.-% eines hydrophilen organischen Lösungsmittels, 1 oder mehrere Säuren des Bors und/oder deren lösliche Salze sowie gewünschtenfalls Puffer und/oder Komplexbildner.

## BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AT AU BB BE BF BG BJ BR CA CF CG CH CM DE | Österreich Australien Barbados Belgien Burkina Fasso Bulgarien Benin Brasilien Kanada Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Kamerun Deutschland, Bundesrepublik | ES<br>FI<br>FR<br>GB<br>GR<br>HU<br>IT<br>JP<br>KP<br>KR<br>LI<br>LK<br>MC | Spanien Finnland Frankreich Gabon Vereinigtes Königreich Griechenland Ungarn Italien Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Liechtenstein Sri Lanka Luxemburg | MC<br>ML<br>MR<br>MW<br>NL<br>NO<br>RO<br>SD<br>SE<br>SN<br>SU<br>TD<br>TG | Madagaskar<br>Mali<br>Mauritanien<br>Malawi<br>Niederlande<br>Norwegen<br>Rumänien<br>Sudan<br>Schweden<br>Senegal<br>Soviet Union<br>Tschad<br>Togo<br>Vereinigte Staaten von Amerika |
|---|--|--|---|--|--|
|---|--|--|---|--|--|

- 1 -

## "Enzymatischer Reiniger"

Die Erfindung betrifft einen enzymatischen Reiniger, der zur Behandlung von Mikrofiltrations- oder Ultrafiltrationsmembranen eingesetzt werden kann und lagerstabil in flüssiger Phase eine Protease und eine Glukanase enthält.

Membranverfahren wie die Ultrafiltration oder Mikrofiltration gewinnen zunehmend an Bedeutung und setzen sich auch in der Lebensmittelindustrie durch. Ein Beispiel dafür ist die Entalkoholisierung von Bier.

Um die Permeabilität der Membranen aufrecht zu erhalten, ist es nötig, sie zu reinigen und Ablagerungen an der Oberfläche oder in den Poren zu entfernen.

Bei derartigen Reinigungsoperationen wurden in der Praxis bereits Protease-Lösungen eingesetzt und diese teilweise mit anderen Reinigern kombiniert. Da es dabei zu Störungen kommen kann und Ausfällungen sich bilden können, bestand der Bedarf nach einem enzymatischen Reiniger, das heißt, nach einem Flüssigkonzentrat, das sowohl Enzyme als auch Tensidbestandteile und gewünschtenfalls Puffer und Komplexbildner enthält.

An ein derartiges Konzentrat werden jedoch hohe Anforderungen bezüglich der Lagerstabilität gestellt.

Die Erfinder haben sich daher die Aufgabe gestellt, eine derartiges Konzentrat bereitzustellen, das außer den Wirkbestandteilen auch Enzymstabilisierungsmittel enthält.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein flüssiger, enzymatischer Reiniger enthaltend

- 1.000 bis 90.000 U/ml Protease
- 5 bis 500 BGU/ml Glukanase
- 1 bis 10 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside
- 20 bis 60 Gew.-% eines hydrophilen organischen Lösungsmittels
- 1 oder mehrere Säuren des Bors und/oder deren lösliche Salze sowie
- gewünschtenfalls Puffer und/oder Komplexbildner.

Zur Auflösung von Protein-haltigen Ablagerungen enthält das Reinigungsmittel Proteasen. Geeignete Proteasen sind Proteasen vom Carlsberg Subtilisin beispielsweise Subtilisin-Typ, Subtilisin BPN'. Auch neutrale Proteasen können eingesetzt werden. Bei Metallo-Proteasen ist darauf zu achten, daß sie nicht gemeinsam mit Komplexbildnern angewendet werden. Die Proteasen werden in solchen Mengen eingesetzt, daß eine Enzymaktivität von 1.000 bis 90.000 U/ml, vorzugsweise 3.000 bis 30.000 U/ml, resultiert (das gereinigte Subtilisin Carlsberg hat als Eiweiß-Körper eine Protease-Aktivität von ca. 2.000.000 U/g).

Die Bestimmung der Proteaseaktivität erfolgte nach der Standard-EPE-Valin-Methode. Die Methode ist beipsielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 37 34 047 beschrieben.

Zur Verhinderung von Ablagerungen von gewissen Polysacchariden enthält der flüssige enzymatische Reiniger eine Glukanase. Die Glukanase wird in Mengen von 5 bis 500 BGU/ml eingesetzt. Als Glukanasen können mit Vorteil Endo-Glukanasen aus Bacillus subtilis eingesetzt werden, die auch noch über eine gewisse unspezifische Amylase-Aktivität verfügen.

Ein geeignetes Handelsprodukt ist beispielsweise das Produkt Cereflo<sup>R</sup>" von der Firma Novo Industri AS, Dänemark.

Die Bestimmung der beta-Glukanase wurde nach der Standard-DNS-Methode durchgeführt. Als Substrat wurde eine 1 %ige beta-Glukanlösung (Firma Sigma, Bestell-Nr. G-6513) in 50 mM NaAc-Puffer bei pH 8 verwendet. Die Test-Inkubationszeit betrug 15 Minuten bei 40°C. Die quantitative Bestimmung der reduzierenden Zucker erfolgte im Vergleich zu einer Standardkurve mit Glucose. Die maximale Abweichung zwischen zwei identischen Proben betrug 10% (Standard DNS = Dinitrosalicylsäure-Reagenz).

Die erfindungsgemäßen flüssigen enzymatischen Reiniger erhalten darüberhinaus noch 1 bis 10 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside. Dabei ist es bevorzugt vorwiegend oder sogar ausschließlich anionische Tenside einzusetzen. Geeignete anionische Tenside sind Sulfate und/oder Sulfonate von Paraffinen, Fettalkoholen und/oder von Alkylphenolen mit 8 - 12 C-Atomen im vorzugsweise verzweigten Alkylrest. Weiterhin können als anionische Tenside Estersulfate eingesetzt werden und auch die Sulfate von ethoxylierten Alkoholen oder ethoxylierten Phenolen. Unter den Genannten werden derzeit die Paraffin-Sulfonate bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen flüssigen enzymatischen Reiniger enthalten weiterhin 20 bis 40 Gew.-% eines hydrophilen organischen Lösungsmittels. Bevorzugte hydrophile organische Lösungsmittel sind einoder mehrfunktionelle Alkohole mit bis zu 6 C-Atomen. Unter diesen sind die difunktionellen Alkohole bevorzugt, so etwa Ethylenglykol und insbesondere Propylenglykol (1,2-Propylenglykol). Auch flüssige trifunktionelle Alkohole wie beispielsweise Glycerin können hier eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen flüssigen enzymatischen Reiniger enthalten weiterhin eine Säure des Bors oder eines ihrer wasserlöslichen Salze. Diese Verbindungen sind bekannte Stabilisatoren für Proteasen und Proteasezubereitungen. Sie haben sich hier überraschenderweise als Stabilisatoren für die Glukanase in Gegenwart der Protease erwiesen. Geeignet sind hier Borsäure und deren wasserlösliche Salze, insbesondere Kalium- oder Natrium- oder Ammoniumborat, aber auch Metaborsäure, Borax oder höher kondensierte Borsäuren wie Pentaborsäure und deren Salze wie Natriumpentaborat oder Kaliumpentaborat.

Die Menge an Säuren des Bors beziehungsweise ihren Salzen beträgt dabei üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das flüssige Reinigungsmittel in Konzentratform.

Die erfindungsgemäßen flüssigen enzymatischen Reiniger werden vorzugsweise auf einen pH-Wert um 7 eingestellt. Das kann durch Zugabe von Alkalien wie Natriumhydroxid erfolgen. Es ist jedoch auch möglich, puffernd wirkende Substanzen zuzugeben. Eingesetzt werden hier die bekannten Puffer-Systeme auf Basis starke Säuren und schwacher Basen beziehungsweise starker Basen und schwacher Säuren, soweit sich mit ihnen ein pH-Wert um 7, also zwischen 5

und 9, bevorzugt zwischen 6 und 8, einstellen läßt. Bevorzugt sind Natrium- beziehungsweise Kaliumsalze der Phosphorsäure. Die puffernden Substanzen können dem flüssigen enzymatischen Reiniger direkt zugegeben werden. Sie können jedoch auch erst in die Reinigungslösung gegeben werden oder vor oder nach der Reinigung getrennt angewendet werden. Dies gilt in gleicher Weise für die Komplexbildner.

Geeignete Komplexbildner, die in den erfindungsgemäßen flüssigen Reinigern mitverwendet werden können, sind Aminocarbonsäuresalze wie die wasserlöslichen Salze der Ethylendiamintetraessigsäure oder der Nitriloessigsäure. Weiterhin können hier auch Phosphonsäuren wie Hydroxy- oder Amino-Alkylen-1,1-Diphosphonsäuren eingesetzt werden. Auch komplexbildende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Citronensäure können eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen flüssigen enzymatischen Reiniger werden zur Reinigung von Ultrafiltrations- beziehungsweise Mikrofiltrations- membranen eingesetzt. Sie können insbesondere zur Reinigung derartiger Membranen bei der Entalkoholisierung von Bier verwendet werden. Dabei sind die Reiniger mit einer Vielzahl von Membranmaterialien, so zum Beispiel mit Silikonmembranen, Celluloseacetatmembranen, Zirkondioxidmembranen und dergleichen kompatibel.

Außer zum genannten Einsatzzweck können die enzymatischen Reiniger gemäß der Erfindung auch zur Reinigung von Filterpressen und dergleichen eingesetzt werden.

Bei der Anwendung, also etwa zur Reinigung einer Thin-Film-Composite-Membrane, wie sie zur Entalkoholisierung von Bier verwendet wird, wird der enzymatische Reiniger auf eine Anwendungskonzentration von 0,1 bis 1 Gew.-% verdünnt und bei einer Temperatur von z. B. 50 °C während 30 Minuten einwirken gelassen. Dabei kann eine Pufferlösung zur Gewährleistung eines pH-Werts unter Anwendungsbedingungen zugegen sein. Ein günstiger pH-Wert unter Anwendungsbedingungen liegt z.B. bei 8,0 bis 8,5. Gewünschtenfalls folgt auf die enzymatische Reinigung eine saure Reinigung (zum Beispiel 0,3 Gew.-% eines sauren tensidischen Reinigers) und danach, wenn nötig, eine zweite enzymatische Reinigung.

### Beispiele

### Beispiel 1:

Durch Mischen wurden 100 kg eines flüssigen Reinigers hergestellt, die die folgenden Stoffe enthielten:

| 1,2-Propylenglykol<br>Proteaselösung (Maxatase <sup>R</sup> flüssig)<br>Glukanaselösung (Cereflo <sup>R</sup> 200 L, Novo) | 7,5<br>12,5 | Gew% Gew% Gew% |
|--|-------------|----------------|
| Paraffinsulfonat 40 Gew%ig<br>Borsäure<br>Natronlauge 50 Gew%ig  | 0,9<br>0,42 | Gew%           |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>  | •           | Gew% Gew%      |

Der Reiniger enthielt ca. 8.500 U/ml Protease und ca. 200 BGU/ml beta-Glukanase.

Durch Zugabe von Natronlauge wurde der pH-Wert des Konzentrates auf 7 eingestellt. Weiterhin wurde eine Pufferlösung hergestellt aus

|   | 15 Gew% |
|---|---------|
| Trikaliumphosphat                             | 20 Gew% |
| Kaliumtripolyphosphat 50 %ig                  | 28 Gew% |
| Kalilauge 45 Gew%ig<br>Trilon <sup>R</sup> BS | 27 Gew% |
| Rest Wasser ad 100 Gew%                       |         |

Dieser Puffer setzt den pH der Anwendungslösung auf Werte um 8.

## Beispiel 2:

Zur Reinigung einer Thin-Film-Composite-Membrane, die zur Entalkoholisierung von Bier verwendet wird, wurde zunächst mit Wasser bei 20 °C 5 bis 10 Minuten vorgespült. Dann wurde mit einer 1 %igen Pufferlösung (Beispiel 1 b) und einer 0,3 %igen Reinigerlösung (Beispiel 1 a) bei 50 °C 30 Minuten behandelt. Nach einer Ausspülung mit Wasser (20 °C 5 bis 10 Minuten) wurde 15 Minuten lang bei 50 °C eine 0,3 %ige Lösung eines konventionellen sauren Reinigers eingesetzt. Danach wurde mit Wasser gespült und nochmals mit der erfindungsgemäßen Reinigerlösung und dem Puffer behandelt, worauf dann mit Wasser bei 20 °C nachgespült wurde.

### Beispiel 3:

Die erfindungsgemäße Reinigerlösung wurde einem Lagertest unterzogen. Die Restaktivität der beta-Glukanase betrug nach 3 Monaten um 50 %, verglichen mit 12 % in einem Reiniger, der kein Borat enthielt.

## Patentansprüche

- 1. Flüssiger, enzymatischer Reiniger enthaltend
  - 1.000 bis 90.000 U/ml Protease
  - 5 bis 500 BGU/ml Glukanase
  - 1 bis 10 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside
  - 20 bis 60 Gew.-% eines hydrophilen organischen Lösungsmittels
  - 1 oder mehrere Säuren des Bors und/oder deren lösliche Salze sowie
  - gewünschtenfalls Puffer und/oder Komplexbildner.
  - Enzymatischer Reiniger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Protease eine Subtilisin-Protease, insbesondere Subtilisin Carlsberg und/oder Subtilisin BPN' vorhanden ist.
  - 3. Flüssiger Reiniger nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Glukanase eine Endo-Glukanase aus Bacillus Subtilis, die gewünschtenfalls eine unspezifische Amylase-Aktivität aufweist, zugegen ist.
  - 4. Flüssiger enzymatischer Reiniger nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Anion-Tensid Sulfate und/oder Sulfonate von Paraffinen, Fettalkoholen, Alkylphenolen oder von Ethoxylierungsprodukten der beiden letztgenannten zugegen sind.
  - Flüssiger enzymatischer Reiniger nach einem der Ansprüche 1 bis
     dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophiles Lösungsmittel

ein ein- oder mehrfunktioneller Alkohol mit bis zu 6 C-Atomen, insbesondere aber 1,2-Propylenglykol vorhanden ist.

- 6. Enzymatischer Reiniger nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Borsäure, deren Natrium- oder Kaliumsalze, Borax oder Salze der Penta-Borsäure vorhanden sind.
- Enzymatischer Reiniger nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Puffer Salze der Phosphorsäure eingesetzt werden.
- 8. Enzymatischer Reiniger nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner Aminocarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure oder Nitriloessigsäure, Phosphonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden.
- 9. Verwendung eines enzymatischen Reinigers nach den Ansprüchen 1 bis 8 zur Behandlung von Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen, insbesondere in der Lebensmittelindustrie.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01009

| CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification s   | symbols apply, indicate all)        |   |
|---|-------------------------------------|---|
| The to leterational Patent Classification (IPC) of to both reactions  | ssification and IPC                 |   |
| Int. Cl.5 Cl1D3/386   |                                     |   |
|   |                                     |   |
| FIELDS SEARCHED   |                                     |   |
| Minimum Documentation S   |                                     |   |
| assification System   Classifi  | cation Symbols                      |   |
|   |                                     |   |
| Int.Cl.5 C11D   |                                     |   |
| •   |                                     |   |
| Documentation Searched other than Mi  | nimum Documentation                 |   |
| Documentation Searched other than will to the Extent that such Documents are Inc.   | cluded in the Fleids Searched       |   |
|   | <u> </u>                            | 1   |
|   |                                     |   |
|   |                                     |   |
| THE THE TANKE   |                                     |   |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*  ategory * Citation of Document, 11 with Indication, where appropriate  | te, of the relevant passages 12     | Relevant to Claim No. 13  |
| ategory * Citation of Document, 11 with Indication, where appropria   |                                     | _   |
|   | OLIVE)                              | 1,2,  |
| X,Y GB,A, 2140819 (COLGATE-PALM   | 0111-7                              | 4-9   |
| 5 December 1984   | es 1.3                              |   |
| see claims 1-10; exampl   |                                     | :   |
| ACCOCC (INTT EXTED)   |                                     | 1,2,  |
| X,Y FR,A, 2369338 (UNILEVER)  | •                                   | 4-9   |
| 26 May 1978<br>see page 3,lines 15-38;  | claims 1-8                          | ;   |
| see page 3, lines 13-30,  | <b>0.222.</b>                       | •   |
| TORRES (M. DENINED)   |                                     | 1-9   |
| y us, A, 3220928 (M.BENNER)   |                                     | 1   |
| 30 November 1965<br>see column 2,line 64,   | column 3, line 2                    | ;   |
| see column 2,1111e 04 /   |                                     |   |
| claim 1.  |                                     | i _   |
| P,A CHEMICAL ABSTRACTS, vol.  | 112, N° 6,                          | : 1-3   |
| p,A CHEMICAL ABSTRACTS, 1920<br>5 February 1990   |                                     |   |
| Columbus, Ohio, USA   |                                     | i   |
| 1   | 0 1                                 | •   |
| ref. N°38/8/<br>& JP,A,1265224 (PIAS C  | (0.),(23.10.1989)                   |   |
| see abstract.   |                                     | į   |
| See abscrace.   |                                     | †<br>!  |
|   |                                     |   |
|   |                                     |   |
|   | •                                   |   |
|   |                                     | ther the international filing date  |
| Special categories of cited documents: 10     Special categories of cited documents: 10   | "T" later document published a      | conflict with the application but<br>neigle or theory underlying the                        |
| L COLOR STREET STREET OF USE AND  | cited to understand the pri         |   |
| considered to be or participation or after the international  |                                     | evance; the claimed invention<br>el or cannot be considered to                              |
| filing date   | involve an inventive step           |   |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is clied to establish the publication date of another which is clied to establish the project reason (as specified) | "V" document of particular re       | levance; the claimed inventor volve an inventive step when the one or more other such docu- |
|   | document is combined with           | n one or more other such docu<br>eing obvious to a person skille                            |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |                                     |   |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  | "&" document member of the s        | ame patent launty   |
| later than the phonty date dis-   |                                     |   |
| IV. CERTIFICATION   | Date of Mailing of this Internation | nal Search Report   |
| Date of the Actual Completion of the International Search 19 OCTOBER 1990 (19.10.90)  | 15 NOVEMBER 1                       | 990 (15.11.90)  |
| 19 OCTOBER 1990 (19.20  |                                     |   |
| International Searching Authority   | Signature of Authorized Officer     |   |
| I International Searching Authority   |                                     |   |
| EUROPEAN PATENT OFFICE  |                                     |   |

|           |  |                                      | CT / EP 90 / 0100       |
|-----------|--|--------------------------------------|-------------------------|
| poculiti  | ents considered to be relevant                                   | (CONTINUED FROM THE SECOND BY        | ( Reservent to Claim No |
| meory * 1 | CHESON OF DOCUMENT, WITH INCIDENCE. W                            | HERE SECRETARIES. OF THE PERSON.     |                         |
| A, A      | WO,A, 8909259 (NOVO<br>5 October 1989<br>see page 10 , lir<br>20 | INDUSTRI)<br>nes 18-28; claims 1,18, | , 1                     |
|           |  |                                      |                         |
|           |  |                                      |                         |
|           |  |                                      |                         |
|           |  |                                      |                         |
|           |  |                                      |                         |
|           |  |                                      |                         |
|           |  |                                      |                         |
|           |  |                                      |                         |
|           |  |                                      |                         |
|           |  |                                      |                         |
|           |  |                                      |                         |

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP9001009 SA 38294

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.

The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 19/10/90

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family<br>member(s)   |  | Publication<br>date  |  |
|--|------------------|--|--|--|--|
| GB-A-2140819                           | 05-12-84         | AU-B-<br>AU-A-<br>BE-A-<br>CA-A-<br>CH-A-<br>FR-A,B<br>LU-A-<br>NL-A-<br>SE-A-<br>US-A-                  | 558722<br>2831884<br>899778<br>1220741<br>660374<br>3418294<br>2546902<br>85392<br>8401740<br>8402869<br>4652394           | 05-02-87<br>06-12-84<br>29-11-84<br>21-04-87<br>15-04-87<br>06-12-84<br>07-12-84<br>21-03-85<br>17-12-84<br>01-12-84<br>24-03-87           |  |
| FR-A-2369338                           | 26-05-78         | AT-B-<br>AU-B-<br>AU-A-<br>BE-A-<br>CA-A-<br>CH-A-<br>DE-A-<br>JP-A-<br>LU-A-<br>NL-A-<br>SE-B-<br>SE-A- | 365229<br>513442<br>3005177<br>860374<br>1092036<br>630406<br>2748211<br>53057209<br>78424<br>7711925<br>431558<br>7712284 | 28-12-81<br>04-12-80<br>03-05-79<br>02-05-78<br>23-12-80<br>15-06-82<br>11-05-78<br>24-05-78<br>12-07-78<br>03-05-79<br>13-02-8<br>01-05-7 |  |
| US-A-3220928                           |                  | None   |  |  |  |
| WO-A-8909259                           | 05-10-89         | None   |  |  |  |

|  | MARKINGTIO  | Internationales Aktenzeichen   |   |
|--|---|--|---|
|  | ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehrerer   | n Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>b</sup>  |   |
| KLASSIFIKATION DES   | atentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen  | Klassifikation und der IPC   |   |
| lach der Internationalen P<br>Int.Kl. 5  | C11D3/386   |  |   |
| Int.Ki. 5  |   |  |   |
| . RECHERCHIERTE SA   | CHGERIETE   | Att Associate of 7   |   |
|  | Recherchierter  | Mindestprufstoff <sup>7</sup><br>Klassifikationssymbole  |   |
| Klassifikationssytem   |   | Kigsyllikallousy   |   |
| Int.K1. 5  | C11D  |  |   |
|  | Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff<br>unter die recherchie  | f gehörende Veröffentlichungen, soweit diese<br>rten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>   |   |
|  |   |  |   |
| III. EINSCHLAGIGE VI   | EROFFENTLICHUNGEN 9   | - Cashlishon Toile 12  | Betr. Anspruch Nr. 13   |
| Art.º Kennzeich  | EROFFENTLICHTUNGEN in nacht erforderlich in | unter Angabe der mangemitenen Tene   |   |
| X,Y GB   | ,A,2140819 (COLGATE-PALMOL  | IVE)   | 1, 2, 4-9   |
| si   | ehe Ansprüche 1-10; Betspi  |  | 1, 2,   |
| X,Y FR   | A,2369338 (UNILEVER) 26 M<br>ehe Seite 3, Zeilen 15 - 3   | Mai 1978<br>88; Ansprüche 1-8  | 4-9   |
|  | 3,A,3220928 (M. BRENNER) 30<br>Sehe Spalte 2, Zeile 64 - S  | November 1965  | 1, 9  |
| Aı   | nspruch 1   |  | 1, 3  |
|  | HEMICAL ABSTRACTS, vol. 11:<br>990<br>olumbus, Ohio, USA<br>ef. no. 38787<br>JP-A-1265224 ( PIAS CO. )<br>diehe Zusammenfassung   |  |   |
|  |   | -/   |   |
| "A" Veröffentlich definiert, ab definiert, ab "E" älteres Dokt tionalen An "L" Veröffentlic zweifelhaft the fentlichungs nannten Ve anderen bes "O" Veröffentlie eine Benut: bezieht | gorien von angegebenen Veröffentlichungen 10; hung, die den aligemeinen Stand der Technik er nicht als besonders hedeutsam anzusehen ist sment, das jedoch erst am oder nach dem internametdedatum veröffentlicht worden ist hung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröfsdatum einer anderen im Recherchenbericht geföffentlichung belegt werden soll oder die aus einer onderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) chung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, zung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen chung, die vor dem internationalen Anmeldedanach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffenten ist   | "X" Veröffentlichung von besonderer te Erfindung kann nicht als neu o keit beruhend betrachtet werden  "Y" Veröffentlichung von besonderer!  te Erfindung kann nicht als auf e ruhend betrachtet werden, wenn d einer oder menreren anderen Veri gorie in Verbindung gebracht wir einen Fachmann naheliegend ist | collidert, sondern nur zum<br>grundellegenden Prinzips<br>eorie angegeben ist<br>iedeutung die beanspruch-<br>der auf erfinderischer Tätig-<br>Bedeutung; die beanspruch-<br>rfinderischer Tätigkeit be-<br>ie Veröffentlichung mit<br>öffentlichungen dieser Kate-<br>d und diese Verbindung für |
| IV. BESCHEINIG   | UNG   | Absendedatum des internationale  | n Recherchenherichts  |
| Datum des Abschlu  | usses der internationalen Recherche<br>19.0KTOBER 1990  | 1 5. 11. 90  |   |
| Internationale Rec   | herchenbehorde  | Unterschrift des hevollmachtigte PFANNENSTEIN  |   |

| Internationales Aktenzeichen |   |                    |  |  |  |
|------------------------------|---|--------------------|--|--|--|
| L FINSCHILA                  | GIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)   | Betr. Anspruch Nr. |  |  |  |
| An °                         | GIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Britischen Angabe der maßgeblichen Teile Kennzeichnung der Veroffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile |                    |  |  |  |
| ),A                          | WO,A,8909259 (NOVO INDUSTRI) 05 Oktober 1989 siehe Seite 10, Zeilen 18 - 28; Ansprüche 1, 18, 20  | 1                  |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |
|                              |   |                    |  |  |  |

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP9001009 38294

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im ohengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben üher die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Furopäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur 7ur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19/10/90

| Im Recherchenbericht<br>Ingeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Vlitglied(<br>Patentfa   | Nitglied(er) der<br>Patentfamilie  |  |
|--|-------------------------------|--|--|--|
| GB-A-2140819                                       | 05-12-84                      | AU-B-<br>AU-A-<br>BE-A-<br>CA-A-<br>CH-A-<br>DE-A-<br>FR-A,B<br>LU-A-<br>NL-A-<br>SE-A-<br>US-A-         | 558722<br>2831884<br>899778<br>1220741<br>660374<br>3418294<br>2546902<br>85392<br>8401740<br>8402869<br>4652394           | 05-02-87<br>06-12-84<br>29-11-84<br>21-04-87<br>15-04-87<br>06-12-84<br>07-12-84<br>21-03-85<br>17-12-84<br>01-12-84<br>24-03-87             |
| FR-A-2369338                                       | 26-05-78                      | AT-B-<br>AU-B-<br>AU-A-<br>BE-A-<br>CA-A-<br>CH-A-<br>DE-A-<br>JP-A-<br>LU-A-<br>NL-A-<br>SE-B-<br>SE-A- | 365229<br>513442<br>3005177<br>860374<br>1092036<br>630406<br>2748211<br>53057209<br>78424<br>7711925<br>431558<br>7712284 | 28-12-81<br>04-12-80<br>03-05-79<br>02-05-78<br>23-12-80<br>15-06-82<br>11-05-78<br>24-05-78<br>12-07-78<br>03-05-78<br>13-02-84<br>01-05-78 |
| US-A-3220928                                       |                               | Keine  |  |  |
| WO-A-8909259                                       | 05-10-89                      | Keine  |  |  |